

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Patentschrift

(10) DE 43 44 441 C1

(51) Int. Cl. 6:

G 01 N 31/12

G 01 N 33/18

G 01 N 21/35

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Siepmann, Friedrich Wilhelm, Dipl.-Ing., 64823
Groß-Umstadt, DE; Teutscher, Michael, Dipl.-Ing.,
64354 Reinheim, DE

(74) Vertreter:

Katscher, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 64291 Darmstadt

(72) Erfinder:

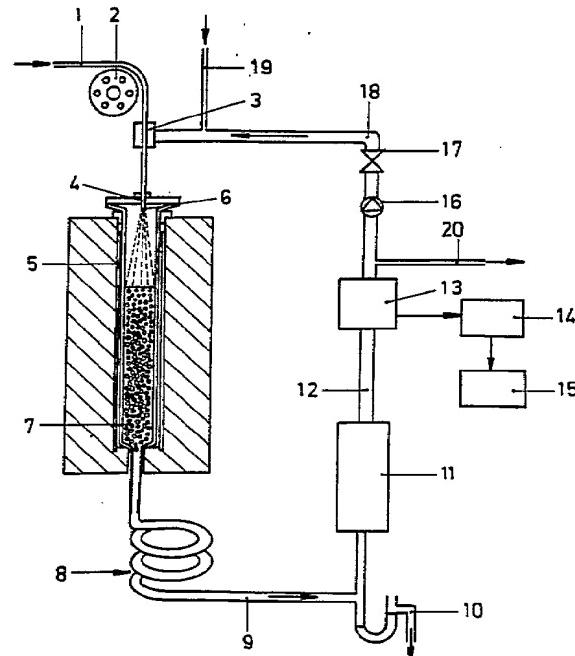
gleich Patentinhaber

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

GIT, Fachz.Lab., 23. Jg., 8/79, S. 738-747;
gwf-wasser/abwasser, 120 (1979), H. 5, S. 217-223;

(54) Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Bestimmung des Gehalts an oxidierbaren Inhaltsstoffen in wässrigen Flüssigkeiten

(57) Zur Bestimmung von oxidierbaren Inhaltsstoffen, beispielsweise Kohlenstoff, in wässrigen Flüssigkeiten werden Flüssigkeitsproben in einem Verbrennungsofen (5) verbrannt. In dem so erhaltenen Abgas wird das entstandene gasförmige Oxid durch Infrarotmessung ermittelt. Der aus dem Verbrennungsofen (5) austretende Abgasstrom wird über eine Kreislaufleitung (18) im Kreislauf wieder dem Verbrennungsofen (5) zugeführt, wobei eine im Vergleich zur Menge des Abgasstroms geringe Menge an Transportgas zugegeben wird. Das im Kreislauf geführte Abgas bewirkt die Zufuhr der Flüssigkeitsproben zu dem Verbrennungsofen (5) und liefert die erforderliche Einsprühenergie.



DE 43 44 441 C1

DE 43 44 441 C1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Bestimmung des Gehalts an oxidierbaren Inhaltsstoffen in wäßrigen Flüssigkeiten, bei dem Flüssigkeitsproben mittels eines Transportgases einem Verbrennungsofen zugeführt und thermisch behandelt werden und der Inhaltsstoff zu einem gasförmigen Oxid verbrannt wird und in einer Probe des so erhaltenen Abgasen der Gehalt an gasförmigem Oxid durch Infrarotmessung ermittelt wird.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet dieses Verfahrens ist die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts und/oder des Stickstoffgehalts in Abwasser. Diese oxidierbaren Inhaltsstoffe werden im allgemeinen wie folgt bezeichnet:

- TC (Total Carbon) der gesamte in der wäßrigen Flüssigkeit enthaltene Kohlenstoff;
- TOC (Total Organic Carbon) der gesamte in der wäßrigen Flüssigkeit in Form von organischen Verbindungen enthaltene Kohlenstoff;
- TIC (Total Inorganic Carbon) der gesamte in der wäßrigen Flüssigkeit in Form von anorganischen Verbindungen enthaltene Kohlenstoff;
- TN (Total Nitrogen) der gesamte in der wäßrigen Flüssigkeit enthaltene Stickstoff.

In dem Aufsatz von F. Ehrenberger, "Zur Bestimmung von Sauerstoffbedarfs- und Kohlenstoff-Kennzahlen in der Wasserqualitätsbestimmung", GIT Fachz. Lab. 23 Jg 8/79, S. 738–747, werden verschiedene Methoden zur TOC-Bestimmung beschrieben, die auf der naßchemischen oder thermischen Umsetzung der organischen Inhaltsstoffe und der quantitativen Oxidation beruhen.

Bei den bekannten Verfahren der eingangs genannten Gattung durchläuft die Flüssigkeitsprobe einen Feinfilter, um Partikel zu entfernen, die größer als 100–200 µm sind. Die Flüssigkeitsprobe würde dann – im Falle der Bestimmung des TOC ggf. mit einer Zwischenbehandlung zum Entfernen der anorganischen Verbindungen – dem Verbrennungsofen zugeführt. Dort werden die organischen Inhaltsstoffe thermisch zu Kohlendioxid (CO_2) umgesetzt. Das entstandene Kohlendioxid wird mit Hilfe eines Transportgases, das in der Regel auch den nötigen Verbrennungssauerstoff liefert, durch einen Kühler mit Wasserabscheider, einen Gasfilter und eine Infrarot-Auswerteeinheit transportiert. Das bei der Verbrennung entstandene Kohlendioxid wird durch Infrarotmessung bestimmt, und aus diesem Wert wird der TOC errechnet.

Bei dem beschriebenen Verfahren ist das Probenvolumen je Zeiteinheit oder Einzelprobe mit 20–100 µl extrem gering. Das geringe Probenvolumen hat zur Folge, daß die zuführenden Leitungen ebenfalls einen extrem geringen Querschnitt haben müssen, um größere Zeitverluste zu vermeiden.

Ein weiteres bekanntes Verfahren (gwf-wasser/abwasser 120 (1979) H. 5) zur Bestimmung des TOC ohne den Einsatz eines Katalysators erfordert erhöhte Temperaturen (1100 bis 1200°C) und eine längere Aufenthaltszeit im Ofen. Eine einfache Verlängerung der Aufenthaltszeit im Ofen durch Vergrößerung des Ofenvolumens hat jedoch den Nachteil größerer Totzeiten. Der gleiche Effekt wird bei dem bekannten Verfahren dadurch angestrebt, daß die mit Trägergas vermischt Probe auf ihrem Weg durch den Verbrennungsofen mittels Umlenkblechen (Schikanen) mehrmals durch die heißeste Ofenzone geleitet wird, bevor sie den Ofen

verläßt und der Infrarotmessung zur Auswertung zugeführt wird.

Die Probe wird mit Hilfe eines Transportgases (Carrier-Gas) und/oder einer feindüsigen Dosievorrichtung in den Ofen eingebracht. Hierbei sind folgende Zusammenhänge wichtig:

Das Probenvolumen ist mit 20–100 µl pro Minute oder Einzelprobe extrem gering. Es muß zusammen mit dem Transportgas in den Verbrennungsofen eingespritzt werden. Das Transportgas hat vor allem die Aufgabe, das durch Verbrennung entstandene CO_2 -Gas aus dem Verbrennungsofen bis zu einer Infrarot-Meßkammer zu transportieren. Die Transportgasmenge bestimmt die CO_2 -Austauschzeit im Verbrennungsofen. Die Transportgasmenge verdünnt jedoch das Ergebnissignal des zu messenden CO_2 aus dem der TC, TOC usw. ermittelt wird.

Um unter den zuvor genannten Bedingungen einen guten Eintrag der Abwasserprobe in den Verbrennungsofen zu erreichen, muß eine mechanische Vorrichtung die Probe mit hoher Energie durch eine sehr dünne Düse in den Verbrennungsofen befördern oder die Flüssigkeitsprobe muß mit Hilfe des Transportgases durch eine sehr dünne Düse (Düse mit sehr kleinem Querschnitt) in den Verbrennungsofen gespritzt werden.

Die notwendige Einhaltung der oben genannten Bedingungen hat zur Folge, daß der Einsatz der Einspritzdüsen mit sehr geringem Durchmesser (50–250 µm) sehr schnell zu Verstopfungen der Düse führt. Vergrößert man die Düse, muß man mehr Transportgas einsetzen, um das Gemisch mit ausreichender Energie in den Verbrennungsofen zu verdünnen. Dadurch wird das Ergebnissignal des CO_2 verringert.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren der eingangs genannten Art so auszustalten, daß zum Eintrag der Flüssigkeitsproben in den Verbrennungsofen eine ausreichend große Gasmenge zur Verfügung steht, ohne daß hierdurch das Ergebnissignal der Infrarotmessung verringert wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß aus dem Verbrennungsofen ein Abgasstrom abgeführt wird, der im Kreislauf dem Verbrennungsofen zusammen mit dem Transportgas und den Flüssigkeitsproben gleichzeitig wieder zugeführt wird.

Durch die im Kreislauf durch den Verbrennungsofen geführte Abgasmenge, die vorzugsweise ein Mehrfaches der Menge des Transportgases beträgt, steht zum Eintrag der Flüssigkeitsproben in den Verbrennungsofen eine dann als Transportgas (Carrier-Gas) dienende Gasmenge zur Verfügung, die wesentlich höher ist als die Menge des jeweils frisch zugeführten Trägergases. Diese durch den Verbrennungsofen hindurchgeföhrte Gasmenge beeinträchtigt jedoch die Infrarotmessung nicht und verringert insbesondere nicht das Ergebnissignal des zu bestimmenden gasförmigen Oxiids, beispielsweise des Kohlendioxids, weil das im Kreislauf geführte Abgas bei stationärem Betriebszustand die gleiche Konzentration an gasförmigem Oxid aufweist wie das der Infrarotmessung zu unterwerfende Abgas, d. h. die Zuminischung des im Kreislauf geführten Abgases führt nicht zu einer Verdünnung des zu messenden Abgases.

Durch den erfindungsgemäßen Kreislaufbetrieb können die beiden Aufgaben des Transportgases, nämlich einerseits die Bereitstellung der Verdüngungsenergie für die Flüssigkeitsproben und andererseits der Transport des gasförmigen Oxiids aus dem System heraus, so von einander getrennt werden, daß beide Teilaufgaben mit der jeweils hierfür optimalen Gasmenge ausgeführt

werden können. Mit einem großen Gas-Kreislaufstrom kann die Flüssigkeitsprobe durch eine wesentlich größere Düse und mit hoher Energie in den Verbrennungsofen eingespritzt werden; zugleich wird durch die Wahl einer verhältnismäßig kleinen Menge von zugeführtem Transportgas das Ergebnissignal vergrößert. Die erforderliche Mindestmenge des frisch zugeführten Trägergases wird jetzt fast nur noch von der zulässigen Zeitverzögerung des Austausches von gasförmigem Oxid, beispielsweise CO₂ aus dem Verbrennungsofen beeinflußt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, daß der gesamte aus dem Verbrennungsofen abgeföhrte Abgasstrom die der Infrarotmessung unterworfen Probe bildet und daß eine der Menge des zugeführten Transportgases entsprechende Abgasmenge aus dem im Kreislauf geführten Abgassstrom entnommen wird. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn die zur Infrarot-Messung verwendete Meßkammer bedingt durch ihre Bauart zur sicheren Betriebsweise einen verhältnismäßig großen Gas-Volumenstrom benötigt. Hierbei ist es jedoch erforderlich, den gesamten großen Gasstrom nach dem Austritt aus dem Verbrennungsofen zu trocknen und zu kühlen.

Um den Aufwand für die Trocknung, Kühlung und ggf. Filtrierung des Abgases zu verringern und eine auf einen kleinen Volumenstrom eingestellte Infrarot-Meßkammer zu verwenden, ist gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Erfindungsgedankens vorgesehen, daß aus dem im Kreislauf geführten Abgassstrom die der Infrarot-Messung unterworfen Probe entnommen wird.

Nur der verhältnismäßig kleine, der Infrarotmessung unterworfen Gas-Volumenstrom fließt dann über den der Infrarot-Meßkammer vorgeschalteten Kühler, so daß diese Bauteile für einen sehr kleinen Volumenstrom ausgelegt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in der Weise kontinuierlich durchgeführt werden, daß das Transportgas kontinuierlich zugeführt wird. Die Infrarotmessung kann ebenfalls kontinuierlich oder in einzelnen Schritten durchgeführt werden.

Statt dessen ist es gemäß einer weiteren Ausgestaltung des Erfindungsgedankens aber auch möglich, das Verfahren so durchzuführen, daß das Transportgas schubweise zugeführt wird und daß ein zwischen zwei Schüben von Transportgas durch Infrarotmessung im Abgas ermittelter Anstieg des Gehalts an gasförmigem Oxid als Signal für die Bestimmung des Gehalts an oxidierbaren Inhaltsstoffen in der wäßrigen Flüssigkeit ausgewertet wird.

Dieses Verfahren ist besonders vorteilhaft bei besonders geringen Konzentrationen von oxidierbaren Inhaltsstoffen in der wäßrigen Flüssigkeit. Während des größten Teils der Meßzeit ist der Transportgasstrom unterbrochen. Bei einer solchen Betriebsweise erhöht sich während der Messung ständig die Konzentration an gasförmigem Oxid im gesamten System, bis eine maximale Konzentration erreicht ist. Bei Erreichen dieser Grenzwert-Konzentration erfolgt ein Austausch mit einer hohen Transportgasmenge, und der Vorgang beginnt von neuem. Die Änderung der Konzentration pro Zeiteinheit, d. h. der Anstieg des Gehalts an gasförmigem Oxid, wird als Ergebnissignal ausgewertet.

Die Erfindung betrifft auch eine vorteilhafte Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Ausgehend von einer bekannten Vorrichtung mit einer Flüssigkeits-Dosiereinrichtung zur Zuführung von Flüssigkeitsproben

über eine Flüssigkeitsleitung zu einem Verbrennungsofen, mit einer in einen Einlaß des Verbrennungsofens mündenden Zufuhrleitung für Transportgas, einer einem Auslaß des Verbrennungsofens über einen Kühler 5 nachgeschalteten Infrarot-Meßkammer und einer Gasabfuhrleitung ist die erfindungsgemäße Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Auslaß des Verbrennungsofens eine Kreislaufleitung abgezweigt ist, die über eine Kreislaupumpe und eine Kreislauf-Dosiereinrichtung in den Einlaß des Verbrennungsofens 10 mündet. Die Kreislaufleitung kann stromab von der Infrarot-Meßkammer abgezweigt sein. Statt dessen ist es auch möglich, daß die Kreislaufleitung zwischen dem Auslaß des Verbrennungsofens und dem nachgeschalteten Kühler abgezweigt ist.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind Gegenstand weiterer Unteransprüche.

Die Erfindung wird nachfolgend an Ausführungsbeispiele näher erläutert, die in der Zeichnung dargestellt sind.

Es zeigt:

Fig. 1 in vereinfachter Darstellungsweise eine Vorrichtung zur Bestimmung des CO₂-Gehalts von Abwasser,

Fig. 2 in einer Darstellung entsprechend der Fig. 1 eine abgewandelte Ausführungsform und

Fig. 3 in vergrößerter, ebenfalls schematischer Darstellungsweise eine Mischkammer am Einlaß des in den Fig. 1 und 2 gezeigten Verbrennungsofens.

Bei dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel wird eine dem zu untersuchenden Abwasser entnommene definierte Flüssigkeitsprobe nach dem Passieren eines (nicht dargestellten) Feinfilters und ggf. einer Zwischenbehandlung zum Entfernen des anorganischen Anteils über eine Flüssigkeitsleitung 1 und eine Dosierpumpe 2, die eine Flüssigkeits-Dosiereinrichtung bildet, einer Mischbatterie 3 zugeführt. Von dort gelangt die Flüssigkeitsprobe zu einem Einlaß 4 eines beispielsweise als Pyrolyserohr ausgeführten Verbrennungsofens 5, in den sie über eine Düse 6 eingespritzt wird. Der Verbrennungsofen 5 enthält einen Katalysator 7, der der Verbrennung der in der Flüssigkeitsprobe enthaltenen oxidierbaren Inhaltsstoffe, beispielsweise Kohlenstoff, zu einem gasförmigen Oxid, beispielsweise Kohlendioxid, dient.

Über einen schematisch als Kühlslange dargestellten Vorkühler 8 gelangt das im Verbrennungsofen 5 erzeugte Abgas über eine Leitung 9, an die ein Syphon 10 mit Wasserabscheider angeschlossen ist, zu einem Kühler 11. Dort wird das Abgas getrocknet und gekühlt, bevor es über eine Leitung 12 und ggf. über ein (nicht dargestelltes) Filter in eine Infrarot-Meßkammer 13 eintritt.

In der Infrarot-Meßkammer 13 wird mittels einer Infrarotmessung der Gehalt an gasförmigem Oxid, beispielsweise Kohlendioxid, bestimmt. Das Meßsignal wird einem Rechner 14 zugeführt, der ein Ergebnissignal an eine Anzeige- und/oder Aufzeichnungseinrichtung 15 liefert.

Nach dem Austritt aus der Infrarot-Meßkammer 13 wird der Abgasstrom im Kreislauf über eine Kreislaupumpe 16 und ein als Kreislauf-Dosiereinrichtung dienendes einstellbares Doserventil 17 der Mischbatterie 3 zugeführt, von wo aus er wieder in den Verbrennungsofen 5 gelangt.

Vor dem Eintritt in die Mischbatterie 3 wird dem Abgasstrom in der Kreislaufleitung 18 eine im Vergleich

dazu geringe Menge an Transportgas über eine Zuführleitung 19 zugemischt. Das Transportgas enthält auch den für die Verbrennung im Verbrennungsofen 5 notwendigen Sauerstoff.

Eine der zugeführten Transportgasmengen entsprechende Abgasmenge wird nach der Infrarot-Meßkammer 13 über eine Gasabfuhrleitung 20 aus dem System abgeführt.

Während bei bisher üblichen Vorrichtungen, die keine Kreislaufleitung 18 aufweisen, eine Düse 6 mit einem Durchmesser von beispielsweise 0,25 mm verwendet wird und eine Transportgasmenge von 50 ml/Min zugeführt wird, kann bei einer entsprechenden Vorrichtung gemäß Fig. 1 eine Düse 6 mit einem Durchmesser von 1,0 mm verwendet werden. Die in der Kreislaufleitung 18 zugeführte, umlaufende Abgasmenge beträgt 1500 ml/Min, während die Trägergasmenge ebenfalls 50 ml/Mmin beträgt.

Bei diesem Beispiel mit einer gegenüber dem bekannten Verfahren 30-fach höheren Einsprüh-Gasmenge ist ein 16-fach größerer Düsenquerschnitt der Düse 6 möglich. Die Einblasenergie zum Eintrag der Flüssigkeitsprobe in den Verbrennungsofen 5 ist dann ungefähr doppelt so groß. Die rechnerische mittlere Aufenthaltszeit erhöht sich von 1,4 Minuten auf etwa 1,6 Minuten. Durch die Führung der Abgasmenge im Kreislauf durch die Kreislaufleitung 18 ist es möglich, das Ergebnissignal des zu bestimmenden gasförmigen Oxids, beispielsweise des Kohlendioxids, durch Halbierung des Trägergasstroms von 50 auf 25 ml/Min zu verdoppeln. Die mittlere Aufenthaltszeit erhöht sich dann von 1,6 auf 3,2 Minuten.

Während beim Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 die Kreislaufleitung 18 stromab von der Infrarot-Meßkammer 13 abgezweigt ist, ist beim Ausführungsbeispiel nach Fig. 2 die Kreislaufleitung 18' zwischen dem Auslaß des Verbrennungsofens 5, an den sich der Vorküller 8 anschließt, und dem nachgeschalteten Kühler 11 abgezweigt. Die durch die Kreislaufleitung 18' im Kreislauf geführte Abgasmenge wird in der schon vorher beschriebenen Weise über die Kreislaufpumpe 16 und das einstellbare Dosierventil 17 zur Mischbatterie 3 und von dort wieder in den Verbrennungsofen 5 geführt.

Eine demgegenüber wesentlich kleinere Abgasmenge wird über eine Leitung 9', an die der Syphon 10 mit Wasserabscheider angeschlossen ist, und den Kühler 11 zur Infrarot-Meßkammer 13 geleitet, von wo er über die Gasabfuhrleitung 20' abgeführt wird. Die Infrarotmessung und die Signalauswertung im Rechner 14 und in der Anzeige- bzw. Registriereinrichtung 15 erfolgt in der schon vorher beschriebenen Weise.

Fig. 3 zeigt Einzelheiten der dem Einlaß 4 des Verbrennungsofens 5 vorgeschalteten Mischbatterie 3. Dort wird das mit dem Transportgas vermischt, im Kreislauf geführte Abgas in die Flüssigkeitsleitung 1 eingeführt, die dann mit der Düse 6 in den Verbrennungsofen 5 mündet. Die Mischbatterie 3 weist eine die Flüssigkeitsleitung 1 umgebende Gaskammer 21 auf, in die ein das Transportgas und das im Kreislauf geführte Abgas zuführende Gasleitung 22 mündet, die einen Teil der Kreislaufleitung 18 bzw. 18' bildet.

In der Flüssigkeitsleitung 1 ist innerhalb der Gaskammer 21 eine Gaseintrittsöffnung 23 vorgesehen. Durch diese Gaseintrittsöffnung 23 tritt das Gas aus der Gaskammer 21 in die Flüssigkeitsleitung 1 ein. Da die eintretende Gasmenge im Vergleich zur Flüssigkeitsmenge in der Flüssigkeitsleitung 1 sehr groß ist, liefert das eintretende Gas die Transportenergie, um die Flüssigkeit

durch die aus der Mischbatterie 3 austretende Leitung 1' zur Düse 6 zu transportieren und dort zu versprühen. Wegen der verhältnismäßig großen Gasmenge kann die Leitung 1' mit ausreichend großem Querschnitt und der jeweils gewünschten Länge ausgeführt werden, ohne daß dadurch die Verweilzeit der Flüssigkeitsprobe wesentlich erhöht würde. Da die Düse 6 mit verhältnismäßig großem Querschnitt ausgeführt sein kann, treten auch keine Verstopfungen auf.

- 10 Abweichend von den dargestellten Ausführungsbeispielen kann auf das Dosierventil 17 verzichtet werden, wenn die Kreislaufpumpe als eine zugleich die Kreislauf-Dosiereinrichtung bildende Dosierpumpe ausgeführt ist.
- 15 Anstelle der beschriebenen kontinuierlichen Messung kann die Vorrichtung nach Fig. 1 auch so betrieben werden, daß die Zufuhr von Transportgas über die Zuführleitung 19 vollständig unterbrochen wird. Beim weiteren Betrieb der Vorrichtung steigt dann die Konzentration an gasförmigem Oxid infolge der weiteren Zufuhr von Flüssigkeitsproben an. Mittels der Infrarotmessung in der Infrarot-Meßkammer 13 wird dieser Konzentrationsanstieg ermittelt und liefert ein Signal für die Bestimmung des Gehalts an oxidierbaren Inhaltsstoffen.
- 20 Wenn ein vorgegebener Grenzwert der Konzentration erreicht ist, wird über die Zuführleitung 19 eine größere Menge Transportgas zugeführt. Die gleiche Menge an Abgas wird ebenso schubweise durch die Gasabfuhrleitung 20 abgeführt. Zugleich sinkt die Konzentration an gasförmigem Oxid im Abgasstrom rasch ab, so daß ein neuer Meßzyklus beginnen kann. Dieser Vorgang kann fortlaufend wiederholt werden, um kontinuierlich zugeführte Flüssigkeit zu untersuchen; es ist aber so auch möglich, nur eine einzelne Flüssigkeitsprobe zu untersuchen, wobei in der Zeitspanne zwischen zwei Messungen eine definierte Flüssigkeitsmenge zugegeben wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Bestimmung des Gehalts an oxidierbaren Inhaltsstoffen in wässrigen Flüssigkeiten, bei dem Flüssigkeitsproben mittels eines Transportgases einem Verbrennungsofen zugeführt und thermisch behandelt werden und der Inhaltsstoff zu einem gasförmigen Oxid verbrannt wird und in einer Probe des so erhaltenen Abgases der Gehalt an gasförmigem Oxid durch Infrarotmessung ermittelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Verbrennungsofen ein Abgasstrom abgeführt wird, der im Kreislauf dem Verbrennungsofen zusammen mit dem Transportgas und den Flüssigkeitsproben gleichzeitig wieder zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte aus dem Verbrennungsofen abgeführte Abgasstrom die der Infrarotmessung unterworfen Probe bildet und daß eine der Menge des zugeführten Transportgases entsprechende Abgasmenge aus dem im Kreislauf geführten Abgasstrom entnommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem im Kreislauf geführten Abgasstrom die der Infrarotmessung unterworfen Probe entnommen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des im Kreislauf geführten Abgasstroms ein Mehrfaches der Menge des Transportgases beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß das Transportgas kontinuierlich zugeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Transportgas schubweise zugeführt wird und daß ein zwischen zwei Schüben von Transportgas durch Infrarotmessung im Abgas ermittelter Anstieg des Gehalts an gasförmigem Oxid als Signal für die Bestimmung des Gehalts an oxidierten Inhaltsstoffen in der wäßrigen Flüssigkeit ausgewertet wird. 5
7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1—6 mit einer Flüssigkeits-Dosiereinrichtung zur Zuführung von Flüssigkeitsproben über eine Flüssigkeitsleitung zu einem Verbrennungsofen, mit einer in einem Einlaß des Verbrennungsofens mündenden Zuführleitung für Transportgas, einer einem Auslaß des Verbrennungsofens über einen Kühler nachgeschalteten Infrarot-Meßkammer und einer Gasabfuhrleitung, 10 dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Auslaß des Verbrennungsofens (5) eine Kreislaufleitung (18, 18') abgezweigt ist, die über eine Kreislaufpumpe (16) und eine Kreislauf-Dosiereinrichtung (17) in den Einlaß (4) des Verbrennungsofens (5) mündet. 15
8. Vorrichtung nach Anspruch 7 zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kreislaufleitung (18) stromab von der Infrarot-Meßkammer (13) abgezweigt ist. 20
9. Vorrichtung nach Anspruch 7 zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kreislaufleitung (18') zwischen dem Auslaß des Verbrennungsofens (5) und dem nachgeschalteten Kühler (11) abgezweigt ist. 25
10. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kreislaufpumpe (16) eine zugleich die Kreislauf-Dosiereinrichtung bildende Dosierpumpe ist. 30
11. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kreislauf-Dosiereinrichtung ein einstellbares Dosierventil (17) ist. 40
12. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeits-Dosiereinrichtung eine Dosierpumpe (2) ist. 45
13. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem Einlaß (4) des Verbrennungsofens eine Mischbatterie (3) vorgeschaltet ist, in der das mit dem Transportgas vermischt, im Kreislauf geführte Abgas in die Flüssigkeitsleitung (1) eingebracht wird, und daß die Flüssigkeitsleitung (1 bzw. 1') mit einer Düse (6) in den Verbrennungsofen (5) mündet. 50
14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischbatterie (3) eine die Flüssigkeitsleitung (1) umgebende Gaskammer (21) aufweist, in die das Transportgas und das im Kreislauf geführte Abgas zuführende Gasleitung (22) mündet, und daß in der Flüssigkeitsleitung (1) in der Gaskammer (21) mindestens eine Gaseintrittsöffnung (23) vorgesehen ist. 55
- 60

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

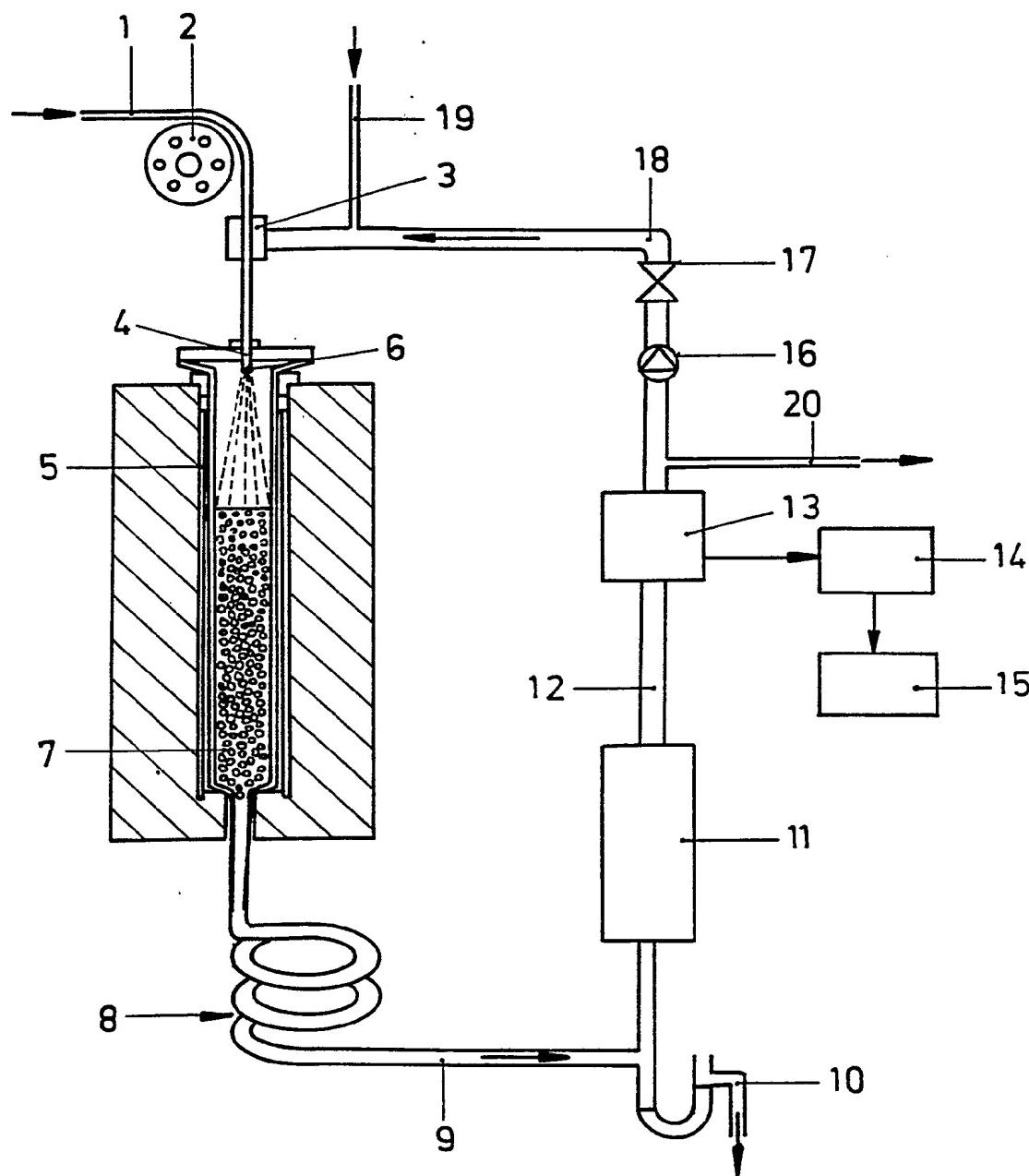


FIG. 1

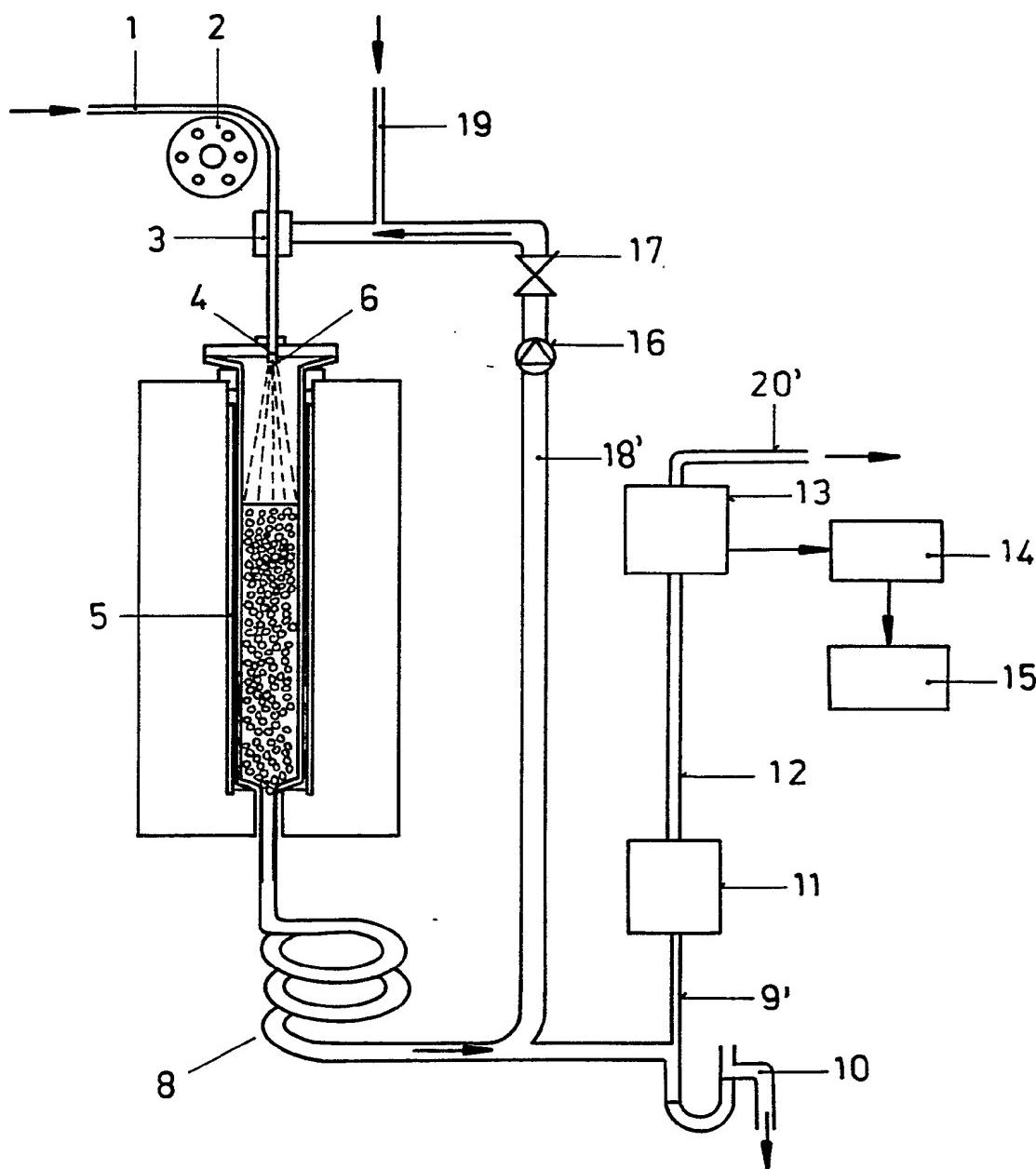


FIG. 2

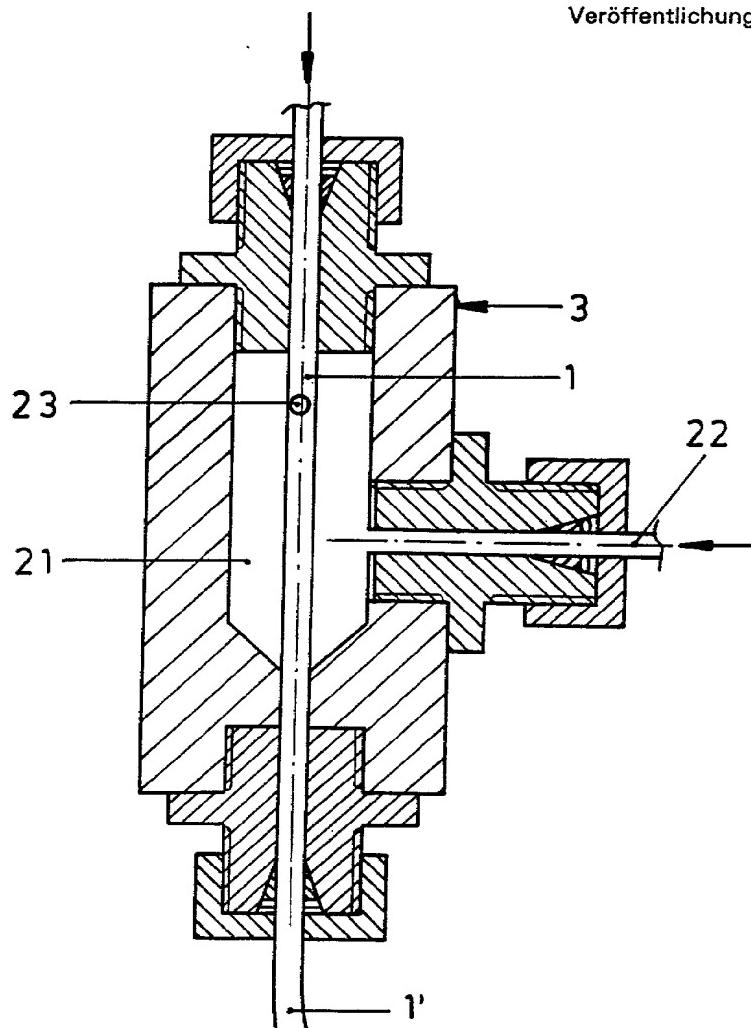


FIG. 3

